

= WO 99 / 06625

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-502768

(43) 公表日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 J 5/04		7310-4F	
C 0 8 K 3/20			
3/24			
3/32	K A G	7242-4J	
7/02			

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-508222
 (86) (22) 出願日 平成5年(1993)9月14日
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)3月14日
 (86) 国際出願番号 PCT/US93/08605
 (87) 国際公開番号 WO94/06625
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)3月31日
 (31) 優先権主張番号 07/944, 555
 (32) 優先日 1992年9月14日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, J P

(71) 出願人 サイテック・テクノロジー・コーポレーション
 アメリカ合衆国デラウェア州19801ウィル
 ミントン・スイート1300・ノースマーケッ
 トストリート1105
 (72) 発明者 ボイド, ジヤック・ダグラス
 アメリカ合衆国カリフォルニア州92672サ
 ンクレメント・カミノブカネロ2407
 (72) 発明者 ホツパー, ローレンス・クレイ
 アメリカ合衆国カリフォルニア州92680タ
 スティン・ウィツクシャーレイン13211
 (74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

(54) 【発明の名称】 ハイブリッド金属/複合構造体のガルバニック分解の減少

(57) 【要約】

腐食性金属および導電性繊維強化ポリマーマトリックス
 複合体を含有するハイブリッド構造体における塩噴霧ま
 たは塩水の条件下のガルバニック分解は、有効量の無機
 の腐食/分解抑制剤の前記複合体のポリマーマトリッ
 クスへの添加により減少される。

【特許請求の範囲】

1. 導電性繊維強化ポリマーマトリックス複合体の中に、ASTMB-117 (1979) に従い625時間の暴露後に試験片について測定して、腐食性金属の腐食の量を減少するために有効量の無機抑制剤を混入することによる、前記複合体の導電性繊維と電氣的に接続する腐食性金属からなるハイブリッド構造体中の腐食性金属のガルバニック腐食を減少する方法。

2. 導電性繊維強化分解性ポリマーマトリックス複合体の中に、ASTMB-117 (1979) に従い625時間の暴露後に試験片について決定して、ポリマーマトリックスの分解を減少するために有効量の無機抑制剤を混入することによる、前記複合体の導電性繊維と電氣的に接続する腐食性金属からなるハイブリッド構造体中の前記複合体のポリマーマトリックスのポリマーの分解を減少する方法。

3. 導電性繊維強化ポリマーマトリックス複合体の中に、ASTMB-117 (1979) に従い625時間の暴露後に試験片について測定して、前記マトリックスの分解したゾーンにおいて測定した電流密度を減少するために有効量の無機抑制剤を混入することによる、前記複合体の導電性繊維と電氣的に接続する腐食性金属からなるハイブリッド構造体中の腐食性金属のガルバニック腐食／分解を減少する方法。

4. 無機抑制剤をポリマーマトリックスの重量に基づいて0.5～約10重量%の量で前記複合体の中に混入する、請求の範囲1～3のいずれかの方法。

5. 無機抑制剤がカソードの抑制剤である、請求の範囲1～3のいずれかの方法。

6. 無機抑制剤が亜鉛リン酸塩、カルシウムストロンチウム亜鉛ホスホシリケート、カルシウムモリブデン酸塩、銀塩および銀酸化物から成る群より選択される1種または2種以上の化合物からなる、請求の範囲1～3のいずれかの方法。

7. 導電性繊維強化ポリマーマトリックス複合体のポリマーマトリックスが分解性ポリマーマトリックスとしてである、請求の範囲1～3のいずれかの方法。

8. 分解性ポリマーマトリックスが鹼化性ポリマーからなる、請求の範囲1～

3のいずれかの方法。

9. 分解性ポリマーマトリックスが(i)ビスマレイミド、シアネートエステル、イソシアネート、熱硬化性ポリイミド、それらの混合物に基づく熱硬化性樹脂およびそれらと他の熱硬化性樹脂との混合物；(ii)飽和ポリエステル、ポリアミド、熱可塑性ポリイミド、熱可塑性ポリウレタン、それらの混合物に基づく熱可塑性樹脂およびそれらと他の熱可塑性樹脂との混合物；および(iii)(i)と(ii)との混合物からなる、請求の範囲1～3のいずれかの方法。

10. 導電性繊維強化ポリマーマトリックス複合体がそのの中に、ASTM B-117(1979)に従い625時間の暴露後に試験片について測定して、腐食性金属の腐食の量を減少するために有効量の無機抑制剤を混入して有する、前記複合体の導電性繊維と電気的に接続する腐食性金属からなるハイブリッド構造体。

11. 導電性繊維強化ポリマーマトリックス複合体がそのの中に、ASTM B-117(1979)に従い625時間の暴露後に試験片について決定して、ポリマーマトリックスの分解を減少するために有効量の

無機抑制剤を混入して有する、前記複合体の導電性繊維と電気的に接続する腐食性金属からなるハイブリッド構造体。

12. 導電性繊維強化ポリマーマトリックス複合体がそのの中に、ASTM B-117(1979)に従い625時間の暴露後に試験片について測定して、前記マトリックスの分解したゾーンにおいて測定した電流密度を減少するために有効量の無機抑制剤を混入して有する、前記複合体の導電性繊維と電気的に接続する腐食性金属からなるハイブリッド構造体。

13. 無機抑制剤がポリマーマトリックスの重量に基づいて0.5～約10重量%の量で前記複合体の中に混入されている、請求の範囲10～12のいずれかのハイブリッド構造体。

14. 無機抑制剤がカソードの抑制剤である、請求の範囲10～12のいずれかのハイブリッド構造体。

15. 無機抑制剤が亜鉛リン酸塩、カルシウムストロンチウム亜鉛ホスホシリ

ケート、カルシウムモリブデン酸塩、銀塩および銀酸化物から成る群より選択される1種または2種以上の化合物からなる、請求の範囲10～12のいずれかのハイブリッド構造体。

16. 導電性繊維強化ポリマーマトリックス複合体のポリマーマトリックスが分解性ポリマーマトリックスとしてである、請求の範囲10～12のいずれかのハイブリッド構造体。

17. 分解性ポリマーマトリックスが酸化性ポリマーからなる、請求の範囲10～12のいずれかのハイブリッド構造体。

18. 分解性ポリマーマトリックスが(i) ビスマレイミド、シアネートエステル、イソシアネート、熱硬化性ポリイミド、それらの混合物

に基づく熱硬化性樹脂およびそれらと他の熱硬化性樹脂との混合物；(ii) 飽和ポリエステル、ポリアミド、熱可塑性ポリイミド、熱可塑性ポリウレタン、それらの混合物に基づく熱可塑性樹脂およびそれらと他の熱可塑性樹脂との混合物；および(iii) (i) と(ii) との混合物からなる、請求の範囲10～12のいずれかのハイブリッド構造体。

【発明の詳細な説明】

ハイブリッド金属／複合構造体のガルバニック分解の減少

発明の背景1. 発明の分野

本発明は、導電性繊維強化複合体、および金属およびこのような複合体のハイブリッド構造体に関する。さらに詳しくは、本発明はこのような複合体のガルバニック分解およびそれに対して導電性の金属のガルバニック腐食を減少する方法に関する。

2. 関係する技術の説明

金属のガルバニック腐食は完全に研究されており、そして比較的よく理解されている現象である。異なる電気化学的電位の2つの金属の存在、あるいは異なる電気化学的電位（例えば、鉄および炭素鋼中の炭素に富んだゾーンにおいて起こる）を有するデームの1つの金属部分内の存在は、酸素および電解質溶液に対して暴露されるとき、電池をつくり、急速な腐食を生ずる。

ガルバニック腐食を防止するために、電池の必要な成分の1つを排除するか、あるいはその有効性を多少溶かさなくてはならない。いくつかの解決法の1つまたはその豊富な組み合わせが普通に使用されている。1つのこのような方法は、それ自体主として腐食する第3のより電気化学的に活性な（犠牲）金属を導入することである。より活性な犠牲金属、例えば、マグネシウムまたは亜鉛は一般的な構造体、および特殊化された応用、例えば、海の船および動力船において利用されてきており、後

者はアウトドライブ（outdrives）を保護するためである。しかしながら、犠牲コーティング、インゴットなどの使用は不必要な重量を付加し、頻繁に監視し、そして必要に応じて交換しなくてはならず、そして電氣的に分離されるか、あるいは分離されることができるようになる構造体の部分について有効ではない。そのうえ、腐食性金属がそれ自体活性であるとき、より電気化学的に活性な金属は存在することができないか、あるいはそれ自体製作に役に立つことができない。

第2に、ガルバニック腐食を減少するより普通の方法は、酸素および／または電解質溶液に対して不透過性のコーティングで金属表面を塗布することである。不都合なことには、既知のポリマーのコーティングは完全には水または酸素に対して不透過性ではない。そのうえ、とくにへりおよび他の不規則な形状の表面の回りの、不適切な被覆、および部分の引掻き、衝突、曲げなどにより引き起こされる欠陥は、このようなコーティングの保護を提供する能力を急速に減少することがある。

保護の第3の方法は、第2の方法にと共同して、塗料より不透過性のコーティングで、化学反応により、被覆する機能するか、あるいは金属表面にゆっくり移動し、そして金属のカップルにおいて起こるカソードまたはアノードの反応を妨害する腐食抑制剤を塗料またはコーティングに添加することである。腐食抑制剤の例は、鉛化合物（これらは毒性および環境的問題のためにもはや使用されない）、およびクロム酸塩（これらはこれらの同一の問題により影響を受けるが、程度は小さい）である。

腐食を減少するこれらおよび他の方法は、Chemical Inhibitors for Corrosion Control, Pr

oc. of the Int. Symp. Organized by the Industrial Div. of the Royal Society of Chemistry and the Institution of Corrosion Science and Technology、マンチェスター大学、1988年4月21～22日、B. G. Clubley編；およびH. Leidkeiser, Jr., "Corrosion of Painted Metals - A Review," Corrosion, National Association of Corrosion Engineers、Vol. 38、No. 7、1982年7月、pp. 374-382において論じられている。

繊維強化ポリマーマトリックス複合体は、宇宙空間および運輸工業において使用が増加しつつある。これらの製品は例外的な強度および剛性を提供すると同時

に金属の同等物を越えた重量の節約を可能とする。このような複合体物質の靱性は増加しているので、実用性を有する。しかしながら、多数の構造体において、このような複合構造体を金属部分に取り付けることが必要である。強化繊維が非導電性である、例えば、ガラス、石英またはスペクトラ (Spectra[®]) ポリオレフィン繊維である場合、このような「ハイブリッド」構造体は延長した期間の間、攻撃的環境においてさえ、よく機能しなくてはならない。1980年代の初期において、ハイブリッド構造体を導電性炭素繊維で強化したエポキシ樹脂の複合体を使用して製造したとき、取り付けた金属のガルバニック腐食が起こり、炭素繊維は電池においてカソードとして働くことが発見された。アルミニウムの基板では、ミリアンペア程度の電流を暴露さ

れた炭素繊維とアルミニウムとの間で測定することができる。参照、S. D. Thompson, B. L. WhiteおよびJ. A. Snide、Accelerated Corrosion Testing of Graphite/Epoxy Composites and Aluminium Alloy Mechanically-Fastened Joints、Flight Dynamics Laboratory, Air Force Wright Aeronautical Laboratories、報告AFWAL-JR-84-3115。このような腐食の防除のための示唆された方法は、塗料、とくに炭素繊維が環境に直接暴露される複合体の機械加工したヘリを塗料することによる、金属/金属のガルバニック腐食—互いから、あるいは酸素または電解質からの基板の分離のために伝統的に利用された同一の方法であった。しかしながら、塗料中のボイドは異常であり、そして腐食はこれらの位置における湿気（電解質）の捕捉のためにこのような位置において加速されることが期待されることが認められた。こうして、炭素繊維と電氣的に接続する金属のガルバニック腐食は、なお、保護手段の使用にかかわらず潜在的な問題として見られた。

ハイブリッド構造体が金属のガルバニック腐食を引き起こすばかりでなく、かつまた複合体のポリマーマトリックスが塩基の加水分解に対して感受性である場合、ポリマーマトリックスの分解が起こることがあるという発見で、この認識さ

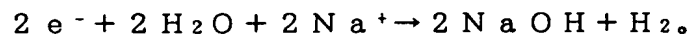
れた問題は増大した。複合体の部分の大部分はこのような攻撃から比較的影響を受けないので、この現象は認められないままであった。第36回国際SAMPEシンポジウム、1991年4月15～18日において、複合体の分解に注目した2件の論文が提出

された。“Galvanic Corrosion Effect on Carbon Fiber Composites,” J. Boydら、pp. 1217-1231; および “Relationship of Graphite/Polyimide Composites to Galvanic Processes,” M. D. Faudree、pp. 1288-1301において、炭素繊維強化ビスマレイミドポリマーのマトリックスそれら自体がアルミニウムの腐食を促進することに加えて分解するという証拠が提出された。この分解はポリマーマトリックスの実際の損失ならびに繊維の露出量の増加により明瞭に示された。

この効果は第1図に示されており、ここで腐食性金属（例えば、アルミニウム）を導電性繊維（例えば、炭素）強化複合体に電氣的に接続するとき、電池がつくられる。この金属はアノードとして働くが、導電性繊維はカソードとして働く。アノードの反応は次のように金属を溶解する：



しかしながら、カソードにおける反応は次のように見ることができる：



いかなる特定の理論にも拘束されたくないが、水酸イオンの発生は塩基性加水分解によりポリマーの分解または樹脂繊維の分離の原因となると信じられる。

前述の参考文献により提案される腐食／分解の問題に対する解決法には、塗料または腐食抑制剤のプライマーによる、あるいは電氣的絶縁を

提供するための複合体と金属との間の非導電性スクリム層の使用による、伝統的保護の方法が含まれる。不都合なことには、これらの方法は構造体にコストおよ

び重量を付加し、そして機体の製造業者により完全に満足すべきものであると見られない。さらに、とくにガルバニック的な腐食または分解の可能性を有する航空機の部品の強度または物理的性質の損失に対する機体の製造業者の感受性のために、導電性繊維および分解に対して感受性のポリマーマトリックスを含有する複合体のハイブリッド構造体の使用に対して多少の抵抗が存在した。

したがって、本発明の目的は、ハイブリッド金属／複合構造体の中に含有されたとき、ガルバニック腐食性金属ならびにガルバニック分解性ポリマーマトリックスの複合体の両者においてガルバニック作用を減少する可能性を提供する方法およびその方法において使用する複合体を提供することである。

発明の要約

これらおよび他の目的は、ポリマーマトリックスの中に無機の腐食／分解抑制剤を混入することによって達成される。

さらに詳しくは、本発明は、導電性繊維強化ポリマーマトリックス複合体の中に、ASTM B-117 (1979) に従い625時間の暴露後に試験片について測定して、腐食性金属の腐食の量を減少するために有効量の無機抑制剤を混入することによる、前記複合体の導電性繊維と電氣的に接続する腐食性金属からなるハイブリッド構造体中の腐食性金属のガルバニック腐食を減少する方法を提供する。

さらに、本発明は、導電性繊維強化分解性ポリマーマトリックス複合体の中に、ASTM B-117 (1979) に従い625時間の暴露

後に試験片について決定して、ポリマーマトリックスの分解を減少するために有効量の無機抑制剤を混入することによる、前記複合体の導電性繊維と電氣的に接続する腐食性金属からなるハイブリッド構造体中の前記複合体のポリマーマトリックスのポリマーの分解を減少する方法を提供する。

本発明は、また、導電性繊維強化ポリマーマトリックス複合体の中に、ASTM B-117 (1979) に従い625時間の暴露後に試験片について測定して、前記マトリックスの分解したゾーンにおいて測定した電流密度を減少するために有効量の無機抑制剤を混入することによる、前記複合体の導電性繊維と電氣

的に接続する腐食性金属からなるハイブリッド構造体中の腐食性金属のガルバニック腐食を減少するおよび／またはポリマーマトリックスのポリマーの分解を減少する方法を提供する。

本発明は、さらに、導電性繊維強化ポリマーマトリックス複合体（例えば、プレプレグ）がそのの中に、ASTM B-117（1979）に従い625時間の暴露後に試験片について測定して、腐食性金属の腐食の量を減少するために有効量の無機抑制剤を混入して有する、前記複合体の導電性繊維と電氣的に接続する腐食性金属からなるハイブリッド構造体を提供する。

本発明は、なおさらに、導電性繊維強化ポリマーマトリックス複合体（例えば、プレプレグ）がそのの中に、ASTM B-117（1979）に従い625時間の暴露後に試験片について決定して、ポリマーマトリックスの分解を減少するために有効量の無機抑制剤を混入して有する、前記複合体の導電性繊維と電氣的に接続する腐食性金属からなるハイブリッド構造体を提供する。

最後に、本発明は、導電性繊維強化ポリマーマトリックス複合体がそのの中に、ASTM B-117（1979）に従い625時間の暴露後に試験片について測定して、前記マトリックスの分解したゾーンにおいて測定した電流密度を減少するために有効量の無機抑制剤を混入して有する、前記複合体の導電性繊維と電氣的に接続する腐食性金属からなるハイブリッド構造体を提供する。

ここにおいて使用するとき、「減少するために有効」は、一方が複合体の中に腐食抑制剤を混入しそして他方がこのような腐食抑制剤を含有しない、同一の試験片の比較を呼ぶ。

少なくとも1985年6月程度に早いハイブリッド構造体におけるガルバニック腐食の発見、およびこのようなハイブリッド構造体におけるポリマーの分解の後の発見にかかわらず、本発明の解決法は従来提案または示唆されてきていない。

本発明のこれらおよび他の特徴および利点は、添付図面を参照する次の詳細な説明を読むと当業者はいっそう容易に理解されるであろう。

図面の簡単な説明

第1図は、金属のガルバニック腐食および複合体の分解を生じ得る、腐食性金属（この場合において、アルミニウム）および導電性繊維（炭素）強化ポリマーマトリックス複合体との間に発生した電池を図解する。

第2図は、ASTM B-117塩噴霧腐食試験と組み合わせて、本発明に従い、適当な無機抑制剤を決定しかつ腐食を定量的に評価し、分解を定量的に評価しそしてハイブリッド構造体の電流密度を測定するために利用する試験片を図解する。

第3図は、第2図の試験片から腐食を測定する方法を図解する。

好ましい態様の説明

次に第2図を参照すると、(1)は複合体(2)と電氣的に接続しかつ接触関係にある腐食性金属（第3図において(6)）であり、(3)は通しボルトであり、そして(4)は複合体が金属と接触する複合体の一番上のヘリにより形成された界面（「シェルフ」）である。電解質が容易に接触することができそして、結局、腐食が最も明らかである（第3図において(5)参照）であるのは、金属と複合体との界面「シェルフ」である。本発明に従い腐食の評価のために使用した試験片は、厚さ0.125インチ（0.32cm）および大きさ4×4インチ（10.2×10.2cm）の金属板（1）および金属板（1）が取り付けられた準等方性のレイアップの24プライの同様な大きさの複合体パネル（2）からなる。ハイブリッド構造体は、チタンの通しボルトを使用して互いにかから1インチ（2.54cm）だけ食い違わせた、2つの部分を取り付けることによって形成される。チタンは本質的に非腐食性であるので選択したが、他の非腐食性締結材料、例えば、種々のステンレス鋼、白金などがまた適する。

無機抑制剤の有効性は、本発明に従い、一方は複合体の中に抑制剤を含有するが、他方はこのような抑制剤を含有しないが、それ以外は同一である、2つの試験片を、同時にあるいは順次に塩噴霧チャンバーの中に配置し、そして95部の蒸留水中に5±1部の塩化ナトリウムを溶解して調製した塩溶液の中にそれらを暴露し、それ以外はASTM B-117（1979）、第6節の要件を満足させることによって決定する。試験の温度は約35℃（95°F）であるべきであ

る。試験片は垂直から 15° に傾斜させるべきである。

試験の期間は臨界的ではないが、腐食／分解を定量的にかつ定性的に評価することができるような時間間隔にわたって維持すべきである。300～約1,000時間の期間が推奨される。例えば、500～625時間の期間は最も有用であることが証明された。本発明の目的に対して、決定は625時間の暴露後に行った。腐食の定量的測定は分離された金属（第3図の（3）参照）のシェルフ（第3図の（5）参照）に最も近く隣接する腐食した金属表面の面積（ cm^2 ）である。後述するように、ポリマーの分解を定量的に測定し、そして電流密度を測定する。

ここにおいて使用するとき、「腐食性金属」は、導電性繊維の複合体の導電性繊維と電氣的に接続しそして前述したようにASTM B-117塩噴霧試験に暴露したとき、腐食を示す金属である。これは一般に導電性繊維の複合体において使用される特定の導電性繊維より陽性の金属を包含する。例として炭素繊維を取ると、このような導電性金属は、最も普通には、アルミニウム、マグネシウムおよびそれらの合金を包含し、これらは宇宙空間の工業、ならびに鉄、非ステンレス鋼およびそれらの合金において普通の使用されており、これらは一般的輸送および工業的セクターにおいていっそう普通である。しかしながら、多数のステンレスのオーステナイトの鋼およびチタンは上の試験条件下に本質的に非腐食性でありそして、結局、この定義の中に包含されないであろう。

用語「導電性繊維強化」、「導電性繊維」などは、顕著な導電性を示す繊維、例えば、炭素繊維（アモルファス繊維からグラファイト繊維の範囲）、炭化ケイ素繊維、窒化ホウ素繊維、窒化ケイ素繊維などを意味し、それらの導電性は絶縁性であるためには高過ぎると考えられる。一般に、このような繊維の導電性は半導体のカテゴリーの中に入れられる。

導電性であるよりむしろ絶縁性である繊維は導電性繊維の定義の範囲内に入らない。このような例として、石英、ガラス、ポリオレフィンなどの繊維を述べることができる。もちろん、導電性繊維の存在下に非導電性繊維を含有する複合体は

本発明の精神の範囲内に入る。

ポリマーマトリックスは、一般に、熱硬化性または熱可塑性のマトリックス樹脂であることができる。熱硬化性マトリックス樹脂の例は、エポキシ、シアネート、ビスマレイミド、熱硬化性ポリイミド、ポリウレタン、ポリシアネートなどを包含する。熱硬化性樹脂のうちで、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリオキシメチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル、例えば、液状結晶質ポリエステル、ポリスチレン、熱可塑性ポリウレタンなどは適当である。もちろん、熱硬化性および熱可塑性ポリマーのこれらのリストは例示でありそして非限定的である。熱硬化性および熱可塑性ポリマーの組み合わせは、また、適当である。

ここにおいて使用するとき、用語「分解性ポリマーマトリックス」は、腐食性金属に取り付けたとき、ここに記載する試験条件下に分解を示す、導電性繊維強化された部分のポリマーマトリックスを呼ぶ。このカテゴリーの中に次のものが包含されるが、これらに限定されない：ビスマレイミド、シアネートエステル、イソシアネート、熱硬化性ポリイミドおよびこれらの混合物に基づく熱硬化性樹脂、ならびにそれらと他の熱硬化性樹脂、例えば、ジアリルビスフェノール、エポキシなどとの混合物。イソシアネートのモノマーの場合において、生成物はポリイソシアネートであることができるか、あるいはポリオールまたはポリアミンをイソ

シアネートと組み合わせて使用するとき、ポリウレタン、ポリ尿素またはポリウレタン-尿素であることができる。このカテゴリーの中に、また、鹼化性熱可塑性材料、例えば、飽和ポリエステル（液状結晶質ポリエステル）、ポリアミド（脂肪族、芳香族およびアリール脂肪族）、熱可塑性ポリイミド、熱可塑性ポリウレタン、それらの混合物およびそれらと他の熱可塑性樹脂との混合物が含まれる。「鹼化性ポリマー」または同様な用語は、電池のカソードとして働く導電性繊維の存在下に、そうでなければ、塩基の加水分解に暴露したとき分解するポリマーを意味する。

「無機の腐食抑制剤」は、ポリマーマトリックスの必要な成分ではなくそして、ポリマーマトリックスに添加したとき、延長した暴露後に、好ましくは、約625時間の暴露後に、利用する濃度において取り付けられた金属の、前述したように測定したとき、好ましくは少なくとも20%だけ、ガルバニック腐食を減少する、無機化合物を意味する。他の腐食抑制物質と組み合わせて使用したとき、腐食の減少は、組成物が無機の腐食抑制剤を使用しないときよりそれらを使用したとき、より少ない腐食を示すかぎり、無機の腐食抑制剤単独でなく、組み合わせを意味する。

「ポリマーマトリックスの必要でない成分」は、プレプレグおよび複合体のためのマトリックスを提供するために熱硬化性ポリマー系または熱可塑性ポリマーに通常添加されない、すなわち、反応性モノマーでない化合物を意味する。換言すると、このようなポリマー系は、問題の化合物を添加しないで、つくることができ、そして少なくとも最初に必要な物理的特性を有する。

本発明の組成物および方法において有用な無機の腐食抑制剤の例とし

て、カソード腐食性抑制剤のクラスが含まれるように思われる。特別に好ましい例として、次のものを述べることのできる：亜鉛リン酸塩；塩基性亜鉛リン酸塩；塩基性亜鉛アルミニウムリン酸塩；MOLY-WHITE[®] 212、モリブデン酸、炭酸カルシウム、および亜鉛酸化物から調製されかつシェルウィン・ウィリアムス・コーポレーション (Sherwin Williams Corporation) から入手可能である混合物；Halox[®] SZP-391、Halox[®] Pigments、ハモンド・レッド・プロダクツ・インコーポレーテッド (Hammond Lead Products, Inc.) のディビジョン、インジアナ州ハモンド、から入手可能である式 $[CA] 0.3 [SrO] 0.06 [ZnO] 0.15 [S; O] 0.30 [H_2O] 0.4$ に相当するカルシウムストロンチウム亜鉛ホスホシリケート；ケイ酸亜鉛変性アルミニウムトリホスフェート；亜鉛ヒドロキシホスファイト；カルシウムボロシリケート；塩基性モリブデン酸亜鉛；モリブデン酸亜鉛；塩基性炭酸リン酸亜鉛；リン酸カルシウム亜鉛ガラス；トリポリリン酸亜鉛；トリポリリン酸ストロンチウム；ホスホン酸亜鉛；カル

ボン酸の亜鉛、カルシウム、またはマグネシウム塩、例えば、ナフテン酸塩またはアルカン酸塩；亜鉛安息香酸塩、例えば、BASF A. G.、ドイツ国ルドウィングシャフェンから入手可能であるSICORIN[®]RZ顔料；ホウ酸亜鉛；ホウ酸カルシウム；カルシウムホスホシリケート；亜鉛ホスホシリケート；カルシウムバリウムホスホシリケート；ケイ酸カルシウム；ケイ酸ストロンチウム；亜鉛フェライト；スズ酸カルシウム；スズ酸亜鉛；銀酸化物；および銀塩、とくに硫酸銀、タングステン酸銀およびリン酸銀。

ほとんどの場合において、無機の腐食抑制剤は、また、無機の分解抑

制剤およびその逆として機能するであろう。「無機分解抑制剤」とは、ポリマーマトリックスの必要な成分ではなくそして、ポリマーマトリックスに添加したとき、観察されるポリマーの分解を定性的に減少する無機化合物を意味する。総合的に、無機の腐食抑制剤および無機の分解抑制剤を「無機抑制剤」と呼ぶ。特定の無機抑制剤の有効性について既知の定量的測定は、試験片のシェルフの線（第3図の（5）参照）に沿った腐食の表面積（ cm^2 ）を計算することによって本発明に従い測定した金属の腐食の減少であるが、ポリマーそれ自体の分解の程度を視的に評価することができる。分解性ポリマーにおいて、複合体のシェルフの滑らかなまたは機械加工した表面はポリマーが分解するときエッチングされるようになり、そして洗浄除去される。多くの場合において、複合体表面からの突起する繊維の末端を顕微鏡検査により検出することができそして、そのうえ、露出した繊維の層および同一の場合において、粒子の剥離が起こることがある。このようなポリマーの分解は容易に観察することができるが、その定量は困難である。

無機抑制剤の有効性は、また、ガルバニック電流の測定により検出することができるか、あるいはより正確には、電流の量として電流密度（ pA/cm^2 ）は複合体の表面区域、とくに導電性繊維が露出される「シェルフ」の面に少なくとも多少の比例する。正確なアンメーターを使用して、例えば、1982 Annual Book of ASTM標準規格、第10部、G71、p. 1171-1175に記載されているように、この電流を測定することができる。有効な

無機抑制剤は、試料において暴露後の測定した電流密度が同一であるが、抑制剤を含まない同一試料と比較してより少ない抑制剤である。

前述の方法に加えて、他の加速された腐食試験を、例えば、試験片をASTM試験におけるような塩噴霧に暴露し、短期間で試験片を取り出し、そして試験片をより高い温度に暴露し、次いで試験片を噴霧チャンバーの中に再び入れることによって案出することができる。試験は、また、噴霧ではなく塩水のソーキングによることができる。この場合ASTM標準規格は存在しない。ある場合において、航空機のジェット燃料を塩溶液に添加して、この試験を加速することができる。塩水／ジェット燃料を使用する試験は燃料タンクの腐食の評価において普通に使用されており、そして上のFaudreeの参考文献にに記載されている。

上に列挙した無機抑制剤の種に加えて、当業者は不都合な実験を使用しないで前述の試験の任意のものにより他の適当な無機抑制剤を容易に識別することができる。

これらの無機抑制剤は、一般に、ポリマーマトリックスの重量に基づいて0.5～約10.0%の重量基準で有効である。これより多い量が有用であることがあるが、複合体の物理的性質の損失がこのような場合において起こることがあるであろう。複合体の性質の損失は改良された腐食の保護に対して許容されるように釣合わせることができる。このような使用の例は、接着した金属と導電性繊維強化ポリマーマトリックス複合体に対して中間に位置する炭素繊維またはガラス繊維を含有する分離プライである。

本発明の上のいっそう詳細な説明を次の特定の実施例によりさらに例示する。これらの実施例は例示を目的としそして前述の本発明を限定しない。

実施例 1

普通の技術により、コンピミド (Compimide)[®] 353、シェル・ケミカル (Shell Chemical) から入手可能であるビスマレイミドの共融混合物、およびシアリルビスフェノールA、チバ・ガイギー (Ciba Geigy) から入手可能である、の3:2重量/重量の混合物から、ビスマレイ

ミドに基づく熱硬化性マトリックス樹脂を製造した。樹脂混合物を完全に均質化した後、フィルムを調製し、そしてセリオン (Celion[®]) G40-800 炭素繊維を含浸して32重量%の公称樹脂含量および145 g/m²の面重量を有する1方向のテープのプレプレグの形成に使用した。24プライの準等方性のラミネートを調製し、そして標準的に硬化し、最終の硬化温度は420°F (215℃)であった。10.2×10.2 cmのパネルをラミネートから機械加工し、そして第2図に示すハイブリッドの試験片にアセンブリングした。金属は2024アルミニウムであった。試験片を5重量%の塩噴霧に35℃において625時間の間暴露した。

アルミニウムはかなりの腐食を示した。上部の複合体のシェルフおよびアルミニウムのパネルが出会う線に沿った腐食した区域の測定に基づいて、量をcm²で報告する(第3図参照)。結果を表1に表す。複合体は、また、かなりの可視の分解を示し、表面はエッチングされるようになり、そして繊維が現れた。

実施例 2～5

複合体を実施例1におけるように調製するが、フィルム形成前に、3.1重量%の種々の無機の腐食抑制剤をビスマレイミド樹脂に添加した。実施例1に従い試験片を調製しそして試験した。結果を表1に表す。クロム酸塩は、本発明の無機抑制剤と考えられず、最も広く使用されてい

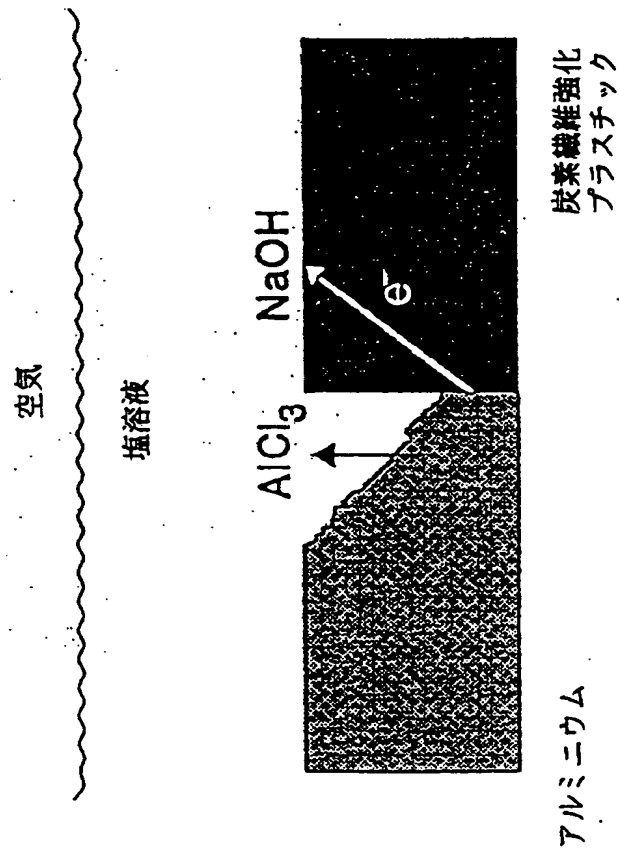
る腐食抑制剤の1つであり、一般に複合体の分解を実質的に減少できなかったことに注意すべきである。

表 1

実施例	無機の腐食抑制剤	複合体の分解	アルミニウムの腐食 CM ²
1 (比較)	なし	表面のエッチング、 繊維の出現	12 cm ²
2 (比較)	BaCrO ₄ (2.8) SrCrO ₄ (0.3)	表面のエッチング、 繊維の出現	11 cm ²
3	リン酸亜鉛	わずかの表面の エッチング、 繊維は出現せず	4 cm ²
4	MOLYWHITE® 212	わずかの表面の エッチング、 繊維は出現せず	5 cm ²
5	HALOX®SZP-391	わずかの表面の エッチング、 繊維は出現せず	9 cm ²
6	タングステン酸銀	わずかの表面の エッチング、 繊維は出現せず	3 cm ²

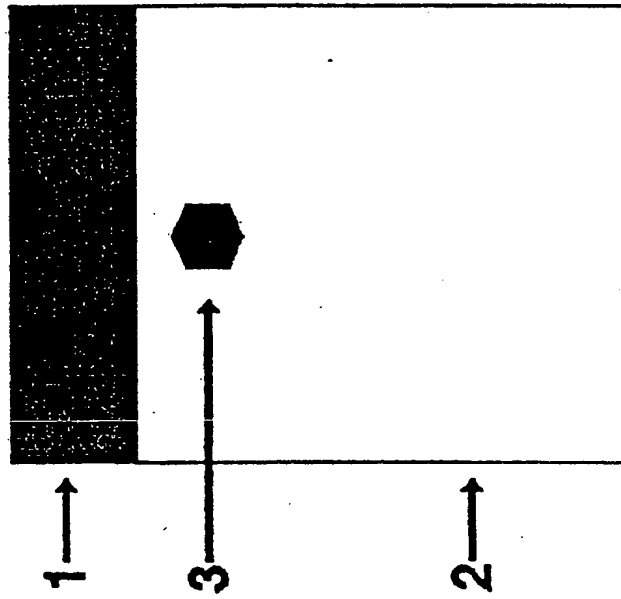
【図1】

FIGURE 1

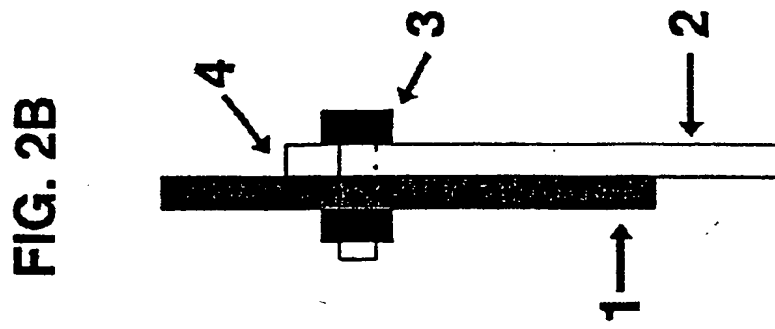


【図2A】

FIG. 2A



【図2B】

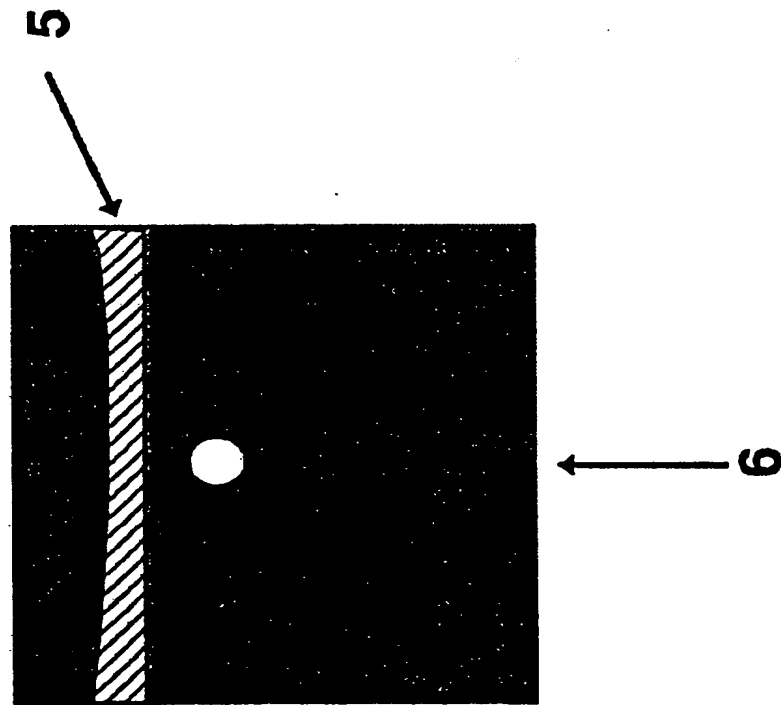


【図3】

FIG. 3B



FIG. 3A



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 B32B15/08 C08K3/04 C23F11/00		International Application No. PCT/US 93/08605
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C23F B32B C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 478 915 (POSS E.) 23 October 1984 see column 1, line 13 - column 1, line 38; claim 1	1,2, 10-12
A	WO,A,91 11891 (HASTINGS O.) 8 August 1991 see claims 1,3,8,9 see page 5, line 5 - page 10, line 17	1,2, 10-12
A	EP,A,0 356 714 (RÜHM GMBH) 7 March 1990	
A	EP,A,0 437 979 (CHOMRICKS INC.) 24 July 1991	
A	EP,A,0 429 180 (PRODUCTS RESEARCH AND CHEMICAL CORP.) 29 May 1991	
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
20 December 1993		29.12.93
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 361 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spe nl, Fax: (+31-70) 340-2016		Authorized officer Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT.

Int. Application No.
PCT/US 93/08605

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB,A,2 205 319 (SUNSTAR ENGINEERING INC.) 7 December 1988	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Date and Application No

PCT/US 93/08605

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4478915	23-10-84	CA-A- 1245888 DE-A- 3440360	06-12-88 15-05-85
WO-A-9111891	08-08-91	AU-A- 7304091 EP-A- 0521003	21-08-91 07-01-93
EP-A-0356714	07-03-90	DE-A- 3826469 JP-A- 2088651 US-A- 4996109	08-02-90 28-03-90 26-02-91
EP-A-0437979	24-07-91	US-A- 5061566 JP-A- 4132785	29-10-91 07-05-92
EP-A-0429180	29-05-91	US-A- 5077096 AU-B- 642356 AU-A- 3034492 AU-B- 641437 AU-A- 6487690 CA-A- 2028191 CN-A- 1051190 JP-A- 3199385	31-12-91 14-10-93 11-02-93 23-09-93 26-04-91 24-04-91 08-05-91 30-08-91
GB-A-2205319	07-12-88	JP-A- 63297417 DE-A- 3818140 US-A- 4845136	05-12-88 15-12-88 04-07-89

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 L 67/00	LNZ	8830-4 J	
75/00	NFY	8620-4 J	
77/00	LQR	9286-4 J	
79/04	LQZ	9285-4 J	
79/08	LRB	9285-4 J	
101/00	LTB	7242-4 J	
C 2 3 F 15/00		8414-4 K	